

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : 06-136058
 (43) Date of publication of application : 17.05.1994

(51) Int.CI.

C08P210/00
 C08P220/18
 C08F222/40
 G02B 1/04

(21) Application number : 04-311134

(22) Date of filing : 28.10.1992

(71) Applicant : TOSOH CORP

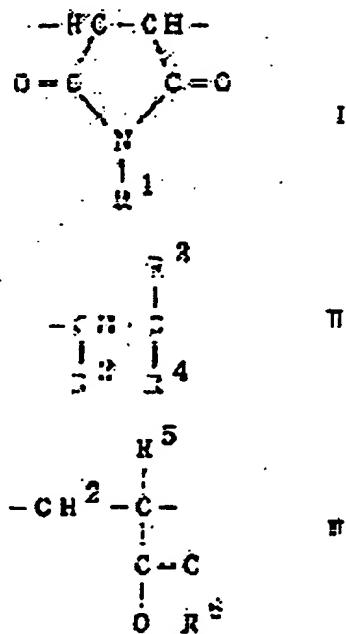
(72) Inventor : ISHIKAWA NORIYUKI
DOI TORU

(54) THERMOPLASTIC RESIN HAVING LOW WATER-ABSORPTION AND OPTICAL PART MADE THEREFROM

(57) Abstract:

PURPOSE: To provide a thermoplastic resin composed of three specific kinds of constituent units, having a specific weight-average molecular weight, exhibiting low hygroscopicity and small dimensional change and having excellent transparency, heat-resistance and mechanical strength.

CONSTITUTION: The thermoplastic resin is composed of (A) 20-80mol% of the constituent unit of formula I (R1 is 1-18C alkyl or 3-12C cycloalkyl), (B) 80-20mol% of the constituent unit of formula II (R2 to R4 are H or 1-8C alkyl) and (C) 1-40mol% of the constituent unit of formula III (R5 is methyl; R6 is 4-18C alkyl or 3-12C cycloalkyl) and has a weight-average molecular weight of 1×10³ to 5×10⁶ in terms of polystyrene. The above resin can be produced by the copolymerization of preferably N-cyclohexylmaleimide as the compound giving the component A, preferably isobutene as the component B and preferably a 12-18C methacrylic acid ester as the component C.



JURIDICAL STATUS

[Date of request for examination] 21.10.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

Patent number] 3230302

Date of registration] 14.09.2001

Number of appeal against examiner's decision of rejection]

Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

Date of extinction of right]

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **06136058 A**

(43) Date of publication of application: **17 . 05 . 94**

(51) Int. Cl

**C08F210/00
C08F220/18
C08F222/40
G02B 1/04**

(21) Application number: **04311134**

(71) Applicant: **TOSOH CORP**

(22) Date of filing: **28 . 10 . 92**

(72) Inventor: **ISHIKAWA NORIYUKI
DOI TORU**

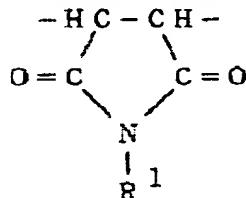
(54) **THERMOPLASTIC RESIN HAVING LOW
WATER-ABSORPTION AND OPTICAL PART
MADE THEREFROM**

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&Japio

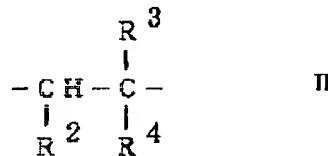
(57) Abstract:

PURPOSE: To provide a thermoplastic resin composed of three specific kinds of constituent units, having a specific weight-average molecular weight, exhibiting low hygroscopicity and small dimensional change and having excellent transparency, heat-resistance and mechanical strength.

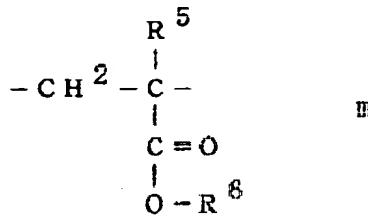
CONSTITUTION: The thermoplastic resin is composed of (A) 20-80mol% of the constituent unit of formula I (R^1 is 1-18C alkyl or 3-12C cycloalkyl), (B) 80-20mol% of the constituent unit of formula II (R^2 to R^4 are H or 1-8C alkyl) and (C) 1-40mol% of the constituent unit of formula III (R^5 is methyl; R^6 is 4-18C alkyl or 3-12C cycloalkyl) and has a weight-average molecular weight of 1×10^3 to 5×10^6 in terms of polystyrene. The above resin can be produced by the copolymerization of preferably N-cyclohexylmaleimide as the compound giving the component A, preferably isobutene as the component B and preferably a 12-18C methacrylic acid ester as the component C.



I



II



III

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-136058

(43)公開日 平成6年(1994)5月17日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 F 210/00	M J R	9053-4 J		
220/18	MMG	7242-4 J		
222/40	MNE	7242-4 J		
G 02 B 1/04		7132-2K		

審査請求 未請求 請求項の数2(全6頁)

(21)出願番号 特願平4-311134

(22)出願日 平成4年(1992)10月28日

(71)出願人 000003300
東ソー株式会社
山口県新南陽市開成町4560番地
(72)発明者 石川 典行
三重県四日市市別名3丁目4-1
(72)発明者 土井 亨
三重県四日市市羽津乙129

(54)【発明の名称】 低吸水性熱可塑性樹脂およびそれからなる光学部品

(57)【要約】

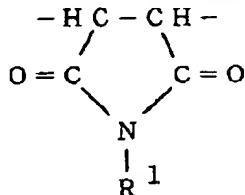
【目的】 低吸水性であり、かつ、吸水による寸法変化が小さく、また透明性、耐熱性、機械的強度に優れた樹脂およびそれよりなる光学部品を提供する。

【構成】 ポリスチレン換算の重量平均分子量が 1×10^3 以上 5×10^6 以下であるN-置換マレイミド系共重合体。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】ポリマー全体の20～80モル%が下記一般式(I)で示される構成単位の少なくとも1種類以上からなり、ポリマー全体の80～20モル%が下記一般式(II)で示される構成単位の少なくとも1種類以上*



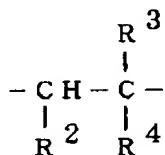
2

* からなり、ポリマー全体の1～40モル%が下記一般式(III)で示される構成単位の少なくとも1種類以上からなり、ポリスチレン換算の重量平均分子量が 1×10^3 以上 5×10^6 以下である樹脂。

【化1】

(I)

(ここで、 R^1 は炭素数1～18のアルキル基または炭素数3～12のシクロアルキル基を示す)

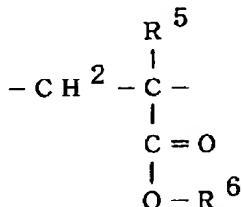


※【化2】

※

(II)

(ここで、 R^2 、 R^3 および R^4 はそれぞれ独立に水素または炭素数1～8のアルキル基を示す)



【化3】

20

(III)

(ここで、 R^5 は水素またはメチル基、 R^6 は炭素数4～18のアルキル基または炭素数3～12のシクロアルキル基を示す)

【請求項2】請求項1に記載の樹脂よりなる光学部品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、N-置換マレイミド系共重合体からなる吸水率が低く、それにともない吸水による寸法変化が小さく、また、透明性、耐熱性および機械的強度等に優れた樹脂およびそれよりなる光学部品に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、光学材料としては一般にガラスが用いられてきたが、近年、生産性、軽量化、コストなどの点から透明性の高分子材料が用いられるようになってきた。この様な材料として、ポリメタクリル酸メチル(以下PMMAと略記する)が主に用いられている。

【0003】しかし、PMMAは光学特性に優れるもののガラス転移温度(T_g)が100°C付近のため耐熱性が不十分であり、また、飽和吸水率が2.1%と吸水性が高く、かつ、それにともなう寸法変化が大きいため使用に制限を受ける。

【0004】マレイミド系共重合体は、高い耐熱性を有するため種々の検討がなされている。例えば、上記メタ

クリル酸メチルにN-芳香族置換マレイミドを共重合する方法が、特公昭43-9753号公報、特開昭61-141715号公報、特開昭61-171708号公報および特開昭62-109811号公報に、スチレン系樹脂にN-芳香族置換マレイミドを共重合する方法が、特開昭47-6891号公報、特開昭61-76512号公報および特開昭61-276807号公報に知られている。しかし、これらの方法で得られる樹脂はN-芳香族置換マレイミド含量が増すほど耐熱性は良好となるが、脆い、加工性が悪い、着色する等の問題があり、光学材料としての使用に問題がある。

【0005】また、N-アルキルマレイミドとオレフィンからなる共重合体は、透明性、耐熱性および機械特性に優れた材料であるが、さらなる低吸水率化が望まれている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、低吸水性であり、かつ、それにともない吸水による寸法変化が小さく、また透明性、耐熱性および機械的強度に優れた樹脂およびそれよりなる光学部品を提供することにある。

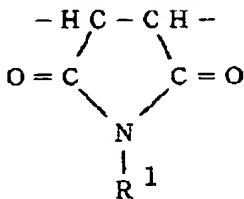
【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、この問題に鑑み銳意検討した結果、特定のN-置換マレイミド系

50

共重合体が低吸水性であり、また透明性、耐熱性および機械的強度に優れた樹脂であることを見出し、本発明を完成するに至った。

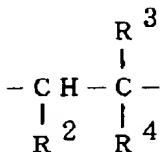
【0008】すなわち、本発明は、ポリマー全体の20～80モル%が下記一般式(I)で示される構成単位の少なくとも1種類以上からなり、ポリマー全体の80～20モル%が下記一般式(II)で示される構成単位の*



(I)

【0010】(ここで、R¹は炭素数1～18のアルキル基または炭素数3～12のシクロアルキル基を示す)※

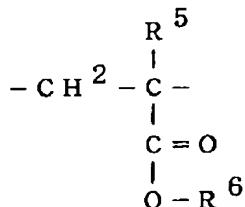
※【0011】
【化4】



(II)

【0012】(ここで、R²、R³およびR⁴はそれぞれ独立に水素または炭素数1～8のアルキル基を示す)★

★【0013】
【化6】



(III)

【0014】(ここで、R⁵は水素またはメチル基、R⁶は炭素数4～18のアルキル基または炭素数3～12のシクロアルキル基を示す)

上記の樹脂は、例えば、N-アルキル置換マレイミド類、オレフィン類および(メタ)アクリル酸エステル類のラジカル共重合反応により得ることができる。一般式(I)で示される構成成分を与える化合物としては、N-メチルマレイミド、N-エチルマレイミド、N-n-ブロピルマレイミド、N-i-ブロピルマレイミド、N-n-ブチルマレイミド、N-i-ブチルマレイミド、N-s-ブチルマレイミド、N-t-ブチルマレイミド、N-n-ペンチルマレイミド、N-n-ヘキシルマレイミド、N-n-ヘプチルマレイミド、N-n-オクチルマレイミド、N-ラウリルマレイミド、N-ステアリルマレイミド、N-シクロプロピルマレイミド、N-シクロブチルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド等のN-アルキル置換マレイミド類が挙げられ、耐熱性の点から炭素数1～6のマレイミド類、すなわちN-メチルマレイミド、N-エチルマレイミド、N-イソブロピルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、特にN-シクロヘキシルマレイミドを用いることが好ましい。これらは1種または2種以上組み合わせて用いるこ

30 とができる。

【0015】一般式(II)で示される構成成分を与える化合物としては、エチレン、イソブテン、2-メチル-1-ブテン、2-メチル-1-ペンテン、2-メチル-1-ヘキセン、1-メチル-1-ヘプテン、1-イソオクテン、2-メチル-1-オクテン、2-エチル-1-ペンテン、2-メチル-2-ブテン、2-メチル-2-ペンテン、2-メチル-2-ヘキセン等のオレフィン類が挙げられ、耐熱性および機械特性の点からイソブテンを用いることが好ましい。これらは1種または2種以上組み合わせて用いることができる。

40 【0016】一般式(III)で示される構成成分を与える化合物としては、炭素数が4～18の(メタ)アクリル酸エステル類であり、n-ブチルアクリレート、n-ヘキシルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、ラウリルアクリレート、ステアリルアクリレート、n-ブチルメタクリレート、n-ヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ラウリルメタクリレート、ステアリルメタクリレート等が挙げられる。これらのうち低吸水化の点から炭素数6～18、特に炭素数12～18のメタクリル酸エステル類を用いることが好ましい。炭素数が4未満では低吸水化への効果が小さ

く、また、炭素数が18を越えると耐熱性が低下するため好ましくない。これらは1種または2種以上組み合わせて用いることができる。

【0017】一般式(I)で示される構成成分の含有量は、ポリマー全体の20~80モル%であり、20~60モル%、特に25~50モル%が好ましい。この成分(I)が80モル%を越える場合には生成するポリマーは脆くなり好ましくなく、20モル%未満の場合には生成するポリマーの耐熱性が低下するため好ましくない。

【0018】一般式(II)で示される構成成分の含有量は、ポリマー全体の80~20モル%であり、80~40モル%が好ましい。この成分(II)が80モル%を越える場合にはポリマーの耐熱性が低下するため好ましくなく、20モル%未満の場合には生成するポリマーは脆くなり好ましくない。

【0019】さらに、一般式(III)で示される構成成分の含有量は、ポリマー全体の1~40モル%であり、1~25モル%、特に1~10モル%が好ましい。この成分(III)が40モル%を越える場合には生成するポリマーの耐熱性が低下するため好ましくなく、1モル%未満の場合には生成するポリマーの吸水率の低下に貢献しない。

【0020】また必要ならば、本発明の目的を損なわない範囲で、他のモノマーを共重合させることができる。他のモノマーとしては、ステレン、 α -メチルスチレン、メチルスチレン、クロロスチレン、プロモスチレン等のスチレン誘導体、1,3-ブタジエン、イソブレンおよびこれらのハロゲン置換誘導体、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸フェニル等のメタクリル酸エステル類、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸フェニル等のアクリル酸エステル類、酢酸ビニル、安息香酸ビニル等のビニルエステル類メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル等のビニルエーテル類、塩化ビニル、塩化ビニリデン、無水マレイン酸、N-フェニルマレイミド、N-(2-メチルフェニル)マレイミド、N-(2,6-ジエチルフェニル)マレイミド、N-フェニルマレイミド、N-(2-クロロフェニル)マレイミドおよびアクリロニトリルより選ばれる1種類以上の化合物が挙げられる。

【0021】これらモノマーの重合は公知の重合法、例えば塊状重合法、溶液重合法、懸濁重合法および乳化重合法のいずれもが採用可能である。

【0022】重合開始剤としては、ベンゾイルパーオキサイド、ラウリルパーオキサイド、オクタノイルパーオキサイド、アセチルパーオキサイド、ジ-*t*-ブチルパーオキサイド、*t*-ブチルクミルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、*t*-ブチルパーオキシアセテート、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート、バーブチルネオデカネート等の有機過酸化物または2,2'-アゾビ

ス(2,4-ジメチルバレニトリル)、2,2'-アゾビス(2-ブチロニトリル)、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、ジメチル-2,2'-アゾビスイソブチレート、1,1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)等のアゾ系開始剤が挙げられる。

【0023】溶液重合法において使用可能な溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、シクロヘキサン、ジオキサン、テトラヒドロフラン、アセトン、メチルエチルケトン、ジメチルホルムアミド、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール等が挙げられる。

【0024】重合温度は開始剤の分解温度に応じて適宜設定することができるが、一般的には40~150°Cの範囲で行うことが好ましい。

【0025】また、ポリマー中に含まれる残存マレイミドモノマー量は3重量%以下、好ましくは1重量%以下、特に好ましくは0.1重量%以下であり、残存モノマーが3重量%を越える場合には得られるポリマーが着色する傾向にあり好ましくない。

【0026】ここで、生成する樹脂の重量平均分子量(M_w)は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により求めることができる。本発明の樹脂の分子量は 1×10^3 以上 5×10^6 以下、特に 1×10^5 以上 1×10^6 以下のものが好ましい。分子量が 5×10^6 を越える場合には成形性が悪くなり、 1×10^3 未満の場合には得られる樹脂が脆くなる傾向にある。

【0027】なお、本発明において得られる樹脂には、必要に応じてヒンダードフェノール、有機リン酸エステルのような熱安定剤、ベンゾトリニアゾール系紫外線吸収剤、ヒンダードアミン系紫外線安定剤、各種潤滑剤、染料等を添加してもよい。さらに、これと相溶可能な他の樹脂を混合することもできる。

【0028】本発明の樹脂は、低吸水性であり、かつ、それにともない吸水による寸法変化が小さく、また、透明性、耐熱性および機械的強度に優れ、各種光学部品として有用である。

【0029】光学部品としては、コンパクトディスクレンズ、レーザープリント用レンズ、ビデオ用レンズ、カメラ用レンズ等の球面、非球面レンズ類、メガネレンズ等の光学レンズ類、光ファイバー、光ディスクおよび光カードの基板、プリズム、ヘッドライトレンズ、フォグライトレンズ、ターンレンズ、ブレーキランプレンズ等の自動車用レンズ類、信号用レンズ、照明部品等が挙げられる。

【0030】本発明の樹脂を成形する方法としては、射出成形法、押出成形法、圧縮成形法、スピンドルコート法等の通常の成形方法が挙げられる。

【0031】得られた成形体にはハードコーティング、反射防止コート等の処理をすることもできる。

【0032】

【実施例】以下本発明を実施例により説明するが、本発明は実施例に限定されるものではない。

【0033】生成ポリマーの分子量は、GPC（東ソー（株）製 HLC-802A）を用い、ポリスチレン換算により求めた。

【0034】生成ポリマーのTgは、（株）セイコー電子製 DSC200を用いて測定した。

【0035】光線透過率は、ASTM 1746に準拠して測定した。

【0036】飽和吸水率および吸水による寸法変化は、JIS K 7209およびJISK 7114に準拠して測定した。

【0037】得られたポリマーをラボプラスミル（東洋精機社）によりペレット化し、小型射出成形機（パナジェクション；松下電器産業株式会社製）を用いて試験片を成形した。曲げ強度は、ASTM D790に準拠して評価した。

【0038】実施例1

攪拌機、窒素導入管、イソブテン導入管、温度計および脱気管の付いた101オートクレーブにN-シクロヘキシルマレイミド632g、ラウリルメタクリレート100g、パープチルネオデカネート3gおよびジオキサン51を仕込み、窒素で数回バージした後、液化イソブテン2.8lを仕込み、60℃で5時間反応を行った。

【0039】反応内容物をエタノールに注ぎ、ポリマーを析出させた。得られたポリマーをクロロホルム／エタノールで再沈精製した後、減圧下60℃で24時間乾燥した。収量は840gであった。

【0040】得られたポリマーの¹H-NMR測定および元素分析結果より、生成ポリマー中のマレイミド単位は46モル%、ラウリルメタクリレート単位は4モル%、イソブテン単位は50モル%であった。得られたポリマーは、分子量(Mw) 345000であった。特性評価結果を表1に示す。

【0041】実施例2

実施例1と同様の装置にN-シクロヘキシルマレイミド632g、ラウリルメタクリレート300g、パープチルネオデカネート3gおよびジオキサン51を仕込み、窒素で数回バージした後、液化イソブテン2.8lを仕込み、60℃で5時間反応を行った。

【0042】反応内容物をエタノールに注ぎ、ポリマーを析出させた。得られたポリマーをクロロホルム／エタノールで再沈精製した後、減圧下60℃で24時間乾燥した。収量は850gであった。

* 【0043】得られたポリマーの¹H-NMR測定および元素分析結果より、生成ポリマー中のマレイミド単位は44モル%、ラウリルメタクリレート単位は6モル%、イソブテン単位は50モル%であった。得られたポリマーは、分子量(Mw) 327000であった。特性評価結果を表1に示す。

【0044】実施例3

実施例1と同様の装置にN-シクロヘキシルマレイミド632g、ヘキシルメタクリレート163g、パープチルネオデカネート3gおよびジオキサン51を仕込み、窒素で数回バージした後、液化イソブテン2.8lを仕込み、60℃で5時間反応を行った。

【0045】反応内容物をエタノールに注ぎ、ポリマーを析出させた。得られたポリマーをクロロホルム／エタノールで再沈精製した後、減圧下60℃で24時間乾燥した。収量は830gであった。

【0046】得られたポリマーの¹H-NMR測定および元素分析結果より、生成ポリマー中のマレイミド単位は40モル%、ヘキシルメタクリレート単位は10モル%、イソブテン単位は50モル%であった。得られたポリマーは、分子量(Mw) 230000であった。特性評価結果を表1に示す。

【0047】比較例1

実施例1と同様の装置にN-シクロヘキシルマレイミド632g、パープチルネオデカネート3gおよびジオキサン51を仕込み、窒素で数回バージした後、液化イソブテン2.8lを仕込み、60℃で5時間反応を行った。

【0048】反応内容物をエタノールに注ぎ、ポリマーを析出させた。得られたポリマーをクロロホルム／エタノールで再沈精製した後、減圧下60℃で24時間乾燥した。収量は760gであった。

【0049】得られたポリマーの¹H-NMR測定および元素分析結果より、生成ポリマー中のマレイミド単位は50モル%、イソブテン単位は50モル%であった。得られたポリマーは、分子量(Mw) 266000であった。特性評価結果を表1に示す。

【0050】比較例2

アクリル樹脂（三菱レイヨン（株）製 アクリペットVH）を用いて同様の測定を行った。特性評価結果を表1に示す。

【0051】

【表1】

サンプル	Tg (°C)	光線透過率 (%)	吸水率 (%)	吸水寸法変化率 (%)	曲げ強度 (kg/cm ²)
実施例 1	148	91	0.50	0.05	800
2	114	92	0.44	0.03	760
3	133	91	0.57	0.06	700
比較例 1	180	92	0.90	0.10	660
2	105	92	2.10	0.40	950

【0052】

【発明の効果】実施例より明かなように、本発明の熱可塑性樹脂は透明性、耐熱性および機械的強度に優れ、吸*

* 水性および吸水による寸法安定性が著しく改良されている。これらは各種光学部品、照明部品などの光学材料として有用である。